

(19)日本国特許庁 (J P)

## (12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-143771

(P2001-143771A)

(43)公開日 平成13年 5月25日 (2001.5.25)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

ターミナル\* (参考)

H 0 1 M 14/00

H 0 1 M 14/00

P 5 F 0 5 1

H 0 1 L 31/04

H 0 1 L 31/04

Z 5 H 0 3 2

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 26 頁)

(21)出願番号

特願平11-322911

(22)出願日

平成11年11月12日 (1999. 11. 12)

(71)出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)発明者 中村 善貞

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真

フイルム株式会社内

(74)代理人 100073874

弁理士 萩野 平 (外4名)

Fターム(参考) 5F051 AA14

5H032 AA06 AS16 CC17 EED1 EE16

EE18 HH01 HH04

(54)【発明の名称】 光電変換素子および光電池

(57)【要約】

【課題】 エネルギー変換効率に優れた光電変換素子およびそれを用いた光電池を提供する。特に、耐久性に優れ、かつ、エネルギー変換効率の高い光電変換素子およびそれを用いた光電池を提供する。

【解決手段】 導電性支持体とこの上に設置された色素によって増感された半導体微粒子層および電荷移動層を有する光電変換素子において、半導体微粒子層と導電性支持体との間にさらに半導体層を設ける。さらに、電荷移動層に熔融塩電解質または無機正孔輸送材料を用いる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 導電性支持体とこの上に設置された色素によって増感された半導体微粒子層および電荷移動層を有する光電変換素子において、半導体微粒子層と導電性支持体との間にさらに半導体層を設けた光電変換素子。

【請求項 2】 前記半導体層の厚みが 15nm 以上、300nm 以下であることを特徴とする請求項 1 に記載の光電変換素子。

【請求項 3】 前記半導体層の空隙率が 20% 以下であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の光電変換素子。

【請求項 4】 導電性支持体とこの上に設置された色素によって増感された半導体微粒子層および電荷移動層を有する光電変換素子において、半導体微粒子層と導電性支持体との間にさらに絶縁体層を設けた光電変換素子。

【請求項 5】 前記絶縁体層の厚みが 15nm 以上、300nm 以下であることを特徴とする請求項 4 に記載の光電変換素子。

【請求項 6】 前記絶縁体層の空隙率が 20% 以下であることを特徴とする請求項 4 または 5 に記載の光電変換素子。

【請求項 7】 前記電荷移動層に熔融塩電解質を用いたことを特徴とする請求項 1～6 のいずれかに記載の光電変換素子。

【請求項 8】 前記電荷移動層に無機正孔輸送材料を用いたことを特徴とする請求項 1～7 のいずれかに記載の光電変換素子。

【請求項 9】 前記無機正孔輸送材料が沃化銅を含有することを特徴とする請求項 8 に記載の光電変換素子。

【請求項 10】 請求項 1～9 のいずれかに記載の光電変換素子を用いた光電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は色素により増感された半導体微粒子を用いた光電変換素子に関する。さらには、これを用いた光電池に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 現在、太陽光発電は単結晶シリコン太陽電池、多結晶シリコン太陽電池、アモルファスシリコン太陽電池、テルル化カドミウムやセレン化インジウム銅等の化合物太陽電池の改良が、実用化の主力技術となっており、太陽光エネルギー変換効率として 10% 前後の発電効率が得られている。しかし、将来に向けてこれらを普及させる上では、素材製造にかかるエネルギーコストが高く製品化への環境負荷が大きいこと、ユーザーにとってエネルギーペイバックタイムが長い等の問題点を克服する必要がある。このため、低価格化を目指し、大面積化も容易な有機材料をシリコンに替わる感光材料として用いた太陽電池がこれまでに多く提案されてきたが、エネルギー変換効率が 1% 以下と低く、耐久性も悪

いという問題があった。こうした状況の中で、Nature (第353巻、第737～740頁、1991年) および米国特許4927721号等に、色素によって増感された半導体微粒子を用いた光電変換素子および太陽電池、ならびにこの作製に必要な材料および製造技術が開示された。提案された電池は、ルテニウム錯体によって分光増感された二酸化チタン多孔質薄膜を作用電極とする湿式太陽電池である。この方式の第一の利点は二酸化チタン等の安価な酸化物半導体を高純度まで精製する必要なしに用いることができるため、安価な光電変換素子として提供できる点であり、第二には用いられる色素の吸収がブロードであり、広い可視光の波長域にわたって太陽光を電気に変換できることであり、第三にはエネルギー変換効率が高いことである。また、光電池への応用を考えた場合、その耐久性への要求は大きいものがある。耐久性改良の目的で、従来より電解質の安定性を高める提案が種々なされている。例えばゲル電解質や室温熔融塩型電解質を用いる提案、さらには固体電解質、固体の電子輸送材料、正孔輸送材料などを用いる提案がなされている。しかし、これまでは耐久性と光電変換効率とは両立できていない。このため、さらなる光電変換効率および耐久性の向上のための技術が必要とされていた。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、エネルギー変換効率に優れた光電変換素子およびそれを用いた光電池を提供することである。さらには、耐久性とエネルギー変換効率を両立させた光電変換素子およびそれを用いた光電池を提供することにある。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明の課題は本発明を特定する下記の事項およびその好ましい態様により達成された。

(1) 導電性支持体とこの上に設置された色素によって増感された半導体微粒子層および電荷移動層を有する光電変換素子において、半導体微粒子層と導電性支持体との間にさらに半導体層を設けた光電変換素子。

(2) 上記半導体層の厚みが15nm以上、300nm以下であることを特徴とする上記(1)に記載の光電変換素子。

(3) 上記半導体層の空隙率が前記半導体微粒子層の空隙率よりも小さいことを特徴とする(1)または(2)に記載の光電変換素子。

(4) 上記半導体層の空隙率が20%以下であることを特徴とする(1)～(3)のいずれかに記載の光電変換素子。

(5) 導電性支持体とこの上に設置された色素によって増感された半導体微粒子層および電荷移動層を有する光電変換素子において、半導体微粒子層と導電性支持体との間にさらに絶縁体層を設けた光電変換素子。

(6) 上記絶縁体層の厚みが15nm以上、300nm以下であることを特徴とする(5)に記載の光電変換素子。

(7) 上記絶縁体層の空隙率が前記半導体微粒子層の空隙率よりも小さいことを特徴とする (5) または (6) に記載の光電変換素子。

(8) 上記絶縁体層の空隙率が 20% 以下であることを特徴とする (5) ~ (7) のいずれかに記載の光電変換素子。

(9) 導電性支持体とこの上に設置された色素によって増感された半導体微粒子層および電荷移動層を有する光電変換素子において、半導体微粒子層と導電性支持体との間にさらに半導体層および絶縁体層を設けた光電変換素子。

(10) 上記半導体層および絶縁体層の厚みがそれぞれ 15nm 以上、300nm 以下であることを特徴とする (9) に記載の光電変換素子。

(11) 上記半導体層および絶縁体層の空隙率が前記半導体微粒子層の空隙率よりも小さいことを特徴とする

(9) または (10) に記載の光電変換素子。

(12) 上記半導体層および絶縁体層の空隙率が 20% 以下であることを特徴とする (9) ~ (11) のいずれかに記載の光電変換素子。

(13) 前記電荷移動層に溶融塩電解質を用いたことを特徴とする (1) ~ (12) のいずれかに記載の光電変換素子。

(14) 前記電荷移動層に無機正孔輸送材料を用いたことを特徴とする (1) ~ (12) のいずれかに記載の光電変換素子。

(15) 上記無機正孔輸送材料が沃化銅を含有することを特徴とする (14) に記載の光電変換素子。

(16) 上記 (1) ~ (15) のいずれかに記載の光電変換素子を用いた光電池。

#### 【0005】

【発明の実施の形態】以下に本発明について詳細に説明する。まず、本発明の光電変換素子および光電池の構成と材料について詳述する。本発明において色素増感した光電変換素子は、導電性支持体上に設置され、色素により増感された半導体膜（感光層）からなる光電極、対極、そして光電極と対極に電気的に接触しこれらを接合する電荷輸送層からなる積層構成をとる。色素増感半導体膜を設置した導電性支持体は光電変換素子における作用電極であり、光アノードとして機能する。この光電変換素子は作用電極の光照射下で外部回路に電流と起電力を発生する光電池であり、電荷輸送層がイオン伝導性電解質の場合は光電気化学電池（photoelectrochemical cell）として特徴づけられる。色素増感半導体膜は一般的には色素を吸着させた半導体微粒子層であり、目的に応じて設計され、単層構成でも多層構成でもよい。感光層に入射した光は色素によって吸収され色素分子を励起する。励起状態の色素分子は、エネルギーの高い励起電子を半導体微粒子の伝導帯に注入し、注入された伝導電子は半導体バルクを拡散して導電性支持体に到達す

る。電子注入した色素分子は電子の欠損した酸化体となり、色素と接する電荷輸送材料中の電子供与体によって電子的に還元され再生される。すなわち、導電性支持体が受け取った励起電子は外部回路で電気的仕事をして対極に伝達され、電荷移動層を経て色素酸化体に戻り、色素が再生する。なお、本発明では層構成をとるものの、それぞれの層の接触部（たとえば、導電性支持体の導電層と感光層の境界、感光層と電荷移動層の境界、電荷移動層と対極の境界など）においては、層を構成する材料もしくは化合物、イオンは、相互に拡散して混合した状態であってもよい。

【0006】本発明においては感光層（半導体微粒子層）と導電性支持体との間に、半導体または絶縁体の層を設けることが好ましい（以後この層を下引き層という）。下引き層に用いる半導体としては、後述する半導体微粒子層に用いられるものと同様のものを用いることができる。好ましい半導体としては、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{WO}_3$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{CdS}$ 、 $\text{PbS}$ 、 $\text{CdSe}$ 、 $\text{InP}$ 、 $\text{GaAs}$ 、 $\text{CuInS}_2$ 、 $\text{CuInSe}_2$  であり、特に好ましくは、 $\text{TiO}_2$  または  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  であり、最も好ましくは  $\text{TiO}_2$  である。また、下引き層に用いる絶縁体としては、公知の絶縁体を用いることができる。好ましい絶縁体としては  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaF}_2$ 、 $\text{CeF}_3$ 、 $\text{CeO}_2$ 、 $\text{LiF}$ 、 $\text{MgF}_2$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{NaCl}$ 、 $\text{NaF}$ 、 $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ 、 $\text{NdF}_3$ 、 $\text{PdF}_2$ 、 $\text{PbO}$ 、 $\text{SiO}$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{ThO}_2$ 、 $\text{ThF}_4$ 、 $\text{TiO}$ 、 $\text{ZrO}_2$  がある。特に好ましくは、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{LiF}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{SiO}$ 、 $\text{SiO}_2$  である。これらは単独で用いても良く、また2種以上を併用しても良い。また、下引き層を2層以上の構成としてもよく、絶縁体下引き層と半導体下引き層の2層構成は本発明の好ましい形態である。上記下引き層の厚みとしては、3nm~700nm までが好ましい。特に好ましくは15~300nm の厚みである。また、下引き層の空隙率は、半導体微粒子層よりも小さい方が好ましく、特に空隙率 20% 以下であることが好ましく、10% 以下であることがさらに好ましい。

【0007】次に、光電変換素子の光電極について説明する。本発明において光電極に用いる半導体材料は光エネルギーの吸収などで励起された状態で伝導性を生じる材料であり、エネルギー準位として価電子バンドと伝導バンドを有し、バンドギャップに相当する波長の光で励起すると伝導帯電子と価電子帯正孔を生じる。このとき n 型半導体では伝導帯電子がキャリアー、p 型半導体では正孔がキャリアーとなり伝導性を生じる。本発明で色素増感するのに用いる半導体は、光励起下で伝導帯電子がキャリアーとなりアノード電流を与える n 型半導体であることが好ましい。n 型半導体は電極をアノード分極（正に分極）の状態で伝導帯励起電子を発生したとき、アノードティックに整流された電流を生じる。また、伝導に関わるキャリアーの濃度として  $10^{14} \sim 10^{20}$  個 /  $\text{cm}^3$  の範囲の半導体が好ましい。本発明の色素増感された半導体では、光吸収およびこれによる励起電子と

正孔の発生は主として色素の分子において起こり、半導体はこの励起電子を伝導帯で受け取り、支持体の電極に伝達する役割を担う。本発明に関わるこのような半導体電極の色素増感機構は、本多健一、藤嶋昭、化学総説 No 7、p 77 (1976)、渡辺正、滝澤卓朗、本多健一、触媒、20、p 370 (1978) に詳解されている。

【0008】半導体としては、シリコン、ゲルマニウムのような単体半導体、III-V 系化合物半導体、金属のカルコゲニド（例えば酸化物、硫化物、セレン化物等）、又はペロブスカイト構造を有する化合物（例えばチタン酸ストロンチウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ナトリウム、チタン酸バリウム、ニオブ酸カリウム等）等を使用することができる。

【0009】好ましい金属のカルコゲニドとして、チタン、スズ、亜鉛、鉄、タングステン、ジルコニウム、ハフニウム、ストロンチウム、インジウム、セリウム、イットリウム、ランタン、バナジウム、ニオブ、又はタンタルの酸化物、カドミウム、亜鉛、鉛、銀、アンチモン又はビスマスの硫化物、カドミウム又は鉛のセレン化物、カドミウムのテルル化物等が挙げられる。他の化合物半導体としては亜鉛、ガリウム、インジウム、カドミウム等のリン化物、ガリウムヒ素又は銅ーインジウムのセレン化物、銅ーインジウムの硫化物等が挙げられる。

【0010】本発明に用いられる半導体としてより好ましくは、具体的には  $\text{Si}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{WO}_3$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{CdS}$ 、 $\text{ZnS}$ 、 $\text{PbS}$ 、 $\text{Bi}_2\text{S}_3$ 、 $\text{CdSe}$ 、 $\text{CdTe}$ 、 $\text{GaP}$ 、 $\text{InP}$ 、 $\text{GaAs}$ 、 $\text{CuInS}_2$ 、 $\text{CuInSe}_2$  が挙げられる。さらに好ましくは  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{WO}_3$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{CdS}$ 、 $\text{PbS}$ 、 $\text{CdSe}$ 、 $\text{InP}$ 、 $\text{GaAs}$ 、 $\text{CuInS}_2$ 、 $\text{CuInSe}_2$  であり、特に好ましくは、 $\text{TiO}_2$  または  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  であり、最も好ましくは  $\text{TiO}_2$  である。

【0011】本発明に用いられる半導体は、単結晶でも、多結晶でもよい。変換効率としては単結晶が好ましいが、製造コスト、原材料確保、エネルギーペイバックタイム等の点では多結晶が好ましく、特にナノメートルからマイクロメートルサイズの半導体微粒子が好ましい。

【0012】これらの半導体微粒子の粒径は、投影面積を円に換算したときの直径を用いた平均粒径で一次粒子として  $5 \sim 200 \text{ nm}$  であることが好ましく、特に  $8 \sim 100 \text{ nm}$  であることが好ましい。また、分散物中の半導体微粒子（二次粒子）の平均粒径としては  $0.01 \sim 100 \mu\text{m}$  であることが好ましい。

【0013】また、2 種類以上の粒子サイズ分布の異なる微粒子を混合して用いてもよく、この場合、小さい粒子の平均サイズは  $5 \text{ nm}$  以下であることが好ましい。また、入射光を散乱させて光捕獲率を向上させる目的で、粒子サイズの大きな、例えば  $300 \text{ nm}$  程度の半導体粒子

を混合してもよい。

【0014】半導体微粒子の作製法は、作花済夫の「ゾルーゲル法の科学」アグネ承風社（1988 年）、技術情報協会の「ゾルーゲル法による薄膜コーティング技術」（1995）等に記載のゾルーゲル法、杉本忠夫の「新合成法ゲルゾル法による単分散粒子の合成とサイズ形態制御」 まであり、第 35 巻、第 9 号 1012 頁から 1018 頁（1996）記載のゲルゾル法が好ましい。

【0015】また Degussa 社が開発した塩化物を酸水素炎中で高温加水分解により酸化物を作製する方法も好ましい。

【0016】また酸化チタンの場合は上記のゾルーゲル法、ゲルゾル法、塩化物を酸水素炎中で高温加水分解法がいずれも好ましいが、さらに清野学の「酸化チタン物性と応用技術」技報堂出版（1997）に記載の硫酸法、塩素法を用いることもできる。

【0017】酸化チタンの場合は上記のゾルーゲル法のうち特にバープ等の「ジャーナル・オブ・アメリカン・セラミック・ソサエティー 第 80 巻、第 12 号、3157 ページから 3171 ページ（1997）」記載のものと、バーンサイド等の「ケミカル・マテリアルズ 第 10 巻 第 9 号、2419 ページから 2425 ページ」記載の方法が好ましい。

【0018】酸化チタンは主としてアナターゼ型とルチル型の 2 種類の結晶型があり、その製法や熟履歴により、いずれの型もとるし、しばしば両者の混合物として得られる。本発明の酸化チタンは、アナターゼ含率が高い方が好ましく、80% 以上であることがさらに好ましい。アナターゼはルチルよりも光吸収の長波端波長が短く、紫外線による光電変換素子の損傷が少ない。なお、アナターゼ含率は、X 線回折法により求めることができ、アナターゼおよびルチルに由来する回折ピーク強度の比率から求めることができる。

【0019】半導体層の基板となる導電性支持体は、金属のように支持体そのものに導電性があるものか、または表面に導電剤を含む導電層（導電剤層）を有するガラスもしくはプラスチックの支持体を使用することができる。後者の場合好ましい導電剤としては金属（例えば白金、金、銀、銅、アルミニウム、ロジウム、インジウム等）、炭素、もしくは導電性の金属酸化物（インジウムスズ複合酸化物、酸化スズにフッ素をドーピングしたもの等）が挙げられる。上記導電剤層の厚さは、 $0.02 \sim 10 \mu\text{m}$  程度であることが好ましい。

【0020】感光層に光が到達するためには、半導体層を担持する導電性支持体と対極の少なくとも一方が実質的に透明でなければならない。本発明の光電池においては、半導体層を担持する導電性支持体が透明であって太陽光をその支持体の側から入射させるのが好ましい。この場合対極は光を反射する性質を有することがさらに好

ましい。

【0021】導電性支持体は表面抵抗が低い程よい。好ましい表面抵抗の範囲としては $100\Omega/\square$ 以下であり、さらに好ましくは $40\Omega/\square$ 以下である。この下限には特に制限はないが、通常 $0.1\Omega/\square$ 程度である。

【0022】導電性支持体は実質的に透明であることが好ましい。実質的に透明であるとは光( $400\sim 900\text{nm}$ の可視光域)の透過率が $10\%$ 以上であることを意味し、 $50\%$ 以上であることが好ましく、 $70\%$ 以上が特に好ましい。透明導電性支持体としてはガラスもしくはプラスチックに導電性の金属酸化物を塗設したものが好ましい。この中でもフッ素をドーピングした二酸化スズからなる導電層を低コストのソーダ石灰フロートガラスでできた透明基板上に堆積した導電性ガラスが特に好ましい。また、低コストでフレキシブルな光電変換素子または光電池には、透明ポリマーフィルムに上記導電層を設けたものを用いるのがよい。透明ポリマーフィルムには、テトラアセチルセルロース(TAC)、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリエチレンナフタレート(PEN)、シンジオクタチックポリステレン(SPS)、ポリフェニレンスルフィド(PPS)、ポリカーボネート(PC)、ポリアリレート(PAr)、ポリスルホン(PSF)、ポリエステルスルホン(PES)、ポリエーテルイミド(PEI)、環状ポリオレフィン、ブROM化フェノキシ等がある。透明導電性支持体を用いる場合、光はその支持体側から入射させることが好ましい。この場合、導電性金属酸化物の塗布量はガラスもしくはプラスチックの支持体 $1\text{m}^2$ 当たり $0.01\sim 100\text{g}$ が好ましい。

【0023】透明導電性基板の抵抗を下げる目的で金属リードを用いることが好ましい。金属リードの材質はアルミニウム、銅、銀、金、白金、ニッケル等の金属が好ましく、特にアルミニウム、銀が好ましい。金属リードは透明基板に蒸着、スputタリング等で設置し、その上にフッ素をドーピングした酸化スズ、またはITO膜からなる透明導電層を設けることが好ましい。また上記の透明導電層を透明基板に設けたあと、透明導電層上に金属リードを設置することも好ましい。金属リード設置による入射光量の低下は $1\sim 10\%$ 、より好ましくは $1\sim 5\%$ である。

【0024】導電性支持体上に下引き層を設ける方法としては、真空蒸着法、イオンスパッタ法、キャスト法、塗布法、スピコート法、浸漬法、電解重合法、光電解重合法等の手法を挙げることができる。この中で、真空蒸着法およびイオンスパッタ法は、市販の蒸着装置やスパッタ装置を用いて周知のやり方で行うことができる。塗布法等については、以下に示す感光層の半導体微粒子の塗設方法に準じて行うことができる。

【0025】半導体微粒子を下引き層上に塗設する方法としては、半導体微粒子の分散液またはコロイド溶液を

塗布する方法、前述のゾル-ゲル法などが挙げられる。光電変換素子の量産化、液物性や支持体の融通性を考えた場合、湿式の膜付与方式が比較的有利である。湿式の膜付与方式としては、塗布法、印刷法が代表的である。

【0026】半導体微粒子の分散液を作成する方法としては前述のゾル-ゲル法その他、乳鉢ですり潰す方法、ミルを使って粉碎しながら分散する方法、あるいは半導体を合成する際に溶媒中で微粒子として析出させそのまま使用する方法等が挙げられる。分散媒としては水または各種の有機溶媒(例えばメタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ジクロロメタン、アセトン、アセトニトリル、酢酸エチル等)が挙げられる。分散の際、必要に応じてポリエチレングリコールなどのポリマー、界面活性剤、酸、もしくはキレート剤などを分散助剤として用いてもよい。

【0027】塗布方法としては、アプリケーション系としてローラ法、ディップ法、メータリング系としてエアナイフ法、ブレード法等、またアプリケーションとメータリングを同一部分でできるものとして、特公昭58-4589号公報に開示されているワイヤーバー法、米国特許2681294号、同2761419号、同2761791号等に記載のスライドホッパ法、エクストルージョン法、カーテン法等が好ましい。また汎用機としてスピン法やスプレー法も好ましく用いられる。

【0028】湿式印刷方法としては、従来から凸版、オフセット、グラビアの3大印刷法をはじめ、凹版、ゴム版、スクリーン印刷等が好ましい。スクリーン印刷は半導体微粒子の高粘度ペーストの塗設に適している。

【0029】液粘度は半導体微粒子の種類や分散性、使用溶媒種、界面活性剤やバインダー等の添加剤により大きく左右される。高粘度液(例えば $0.01\sim 500\text{Poise}$ )ではエクストルージョン法やキャスト法が好ましく、低粘度液(例えば $0.1\text{Poise}$ 以下)ではスライドホッパ法もしくはワイヤーバー法もしくはスピン法が好ましく、均一な膜にすることが可能である。

【0030】なお、エクストルージョン法による低粘度液の塗布の場合でも塗布量がある程度の量あれば塗布は可能である。

【0031】このように塗布液の液粘度、塗布量、支持体、塗布速度等のパラメータに対応して、適宜ウェット膜の付与方式を選択すればよい。

【0032】さらに、半導体微粒子含有層は単層と限定する必要はない。微粒子の粒径の違った分散液を多層塗布することも可能であり、また半導体の種類が異なる、あるいはバインダー、添加剤の組成が異なる塗布層を多層塗布することもでき、また一度の塗布で膜厚が不足の場合にも多層塗布は有効である。多層塗布には、エクストルージョン法またはスライドホッパ法が適している。また多層塗布をする場合は同時に多層を塗布しても良く、数回から十数回順次重ね塗りしてもよい。さらに

順次重ね塗りであればスクリーン印刷法も好ましく使用できる。

【0033】一般に、半導体微粒子含有層の厚みが増大するほど単位投影面積当たりの担持色素量が増えるため光の捕獲率が高くなるが、生成した電子の拡散距離が増すため電荷再結合によるロスも大きくなる。したがって、半導体微粒子含有層には好ましい厚さが存在するが、典型的には0.1～100μmである。光電池として用いる場合は1～30μmであることが好ましく、2～25μmであることがより好ましい。半導体微粒子の支持体1m<sup>2</sup>当たりの塗布量は0.5～400g、さらには5～100gが好ましい。

【0034】半導体微粒子は導電性支持体に塗布した後粒子同士を電子的にコンタクトさせるため、および塗膜強度の向上や支持体との密着性を向上させるために加熱処理することが好ましい。好ましい加熱処理温度の範囲は40℃以上700℃未満であり、より好ましくは100℃以上600℃以下である。また加熱処理時間は10分～10時間程度である。ポリマーフィルムなど融点や軟化点の低い支持体を用いる場合は、高温処理は支持体の劣化を招くため、好ましくない。また、コストの観点からもできる限り低温であることが好ましい。低温化は、先に述べた5nm以下の小さい半導体微粒子の併用や鉱酸の存在下での加熱処理等により可能である。

【0035】また、加熱処理後、半導体粒子の表面積を増大させたり、半導体粒子近傍の純度を高め、色素から半導体粒子への電子注入効率を高める目的で、例えば四塩化チタン水溶液を用いた化学メッキや三塩化チタン水溶液を用いた電気化学的メッキ処理を行ってもよい。

【0036】半導体微粒子層は多くの色素を吸着することができるように表面積の大きい多孔質層とすることが好ましい。このため半導体微粒子層を支持体上に塗設した状態での表面積は、投影面積に対して10倍以上であることが好ましく、さらに100倍以上であることが好ましい。この上限には特に制限はないが、通常1000倍程度である。

【0037】本発明に使用する色素は錯体色素（特に金

属錯体色素）またはメチン色素が好ましい。本発明では、光電変換の波長域をできるだけ広くし、かつ変換効率を上げるため、二種類以上の色素を混合することができる。そして、目的とする光源の波長域と強度分布に合わせるように混合する色素とその割合を選ぶことができる。こうした色素は半導体微粒子の表面に対する適当な結合基（interlocking group）を有していることが好ましい。好ましい結合基としては、OH基、COOH基、SO<sub>3</sub>H基、シアノ基、-P(O)(OH)<sub>2</sub>基、-OP(O)(OH)<sub>2</sub>基、または、オキシム、ジオキシム、ヒドロキシキノリン、サリチレートおよびα-ケトエノレートのようなπ伝導性を有するキレート化基が挙げられる。この中でもCOOH基、-P(O)(OH)<sub>2</sub>基、-OP(O)(OH)<sub>2</sub>基が特に好ましい。これらの基はアルカリ金属等と塩を形成していてもよく、また分子内塩を形成していてもよい。また、ポリメチン色素の場合、メチン鎖がスクアリリウム環やクロコニウム環を形成する場合のように酸性基を含有するなら、この部分を結合基としてもよい。

【0038】以下に本発明で好ましく用いられる色素を具体的に説明する。本発明に使用する色素が金属錯体色素の場合、ルテニウム錯体色素が好ましい。ルテニウム錯体色素としては、例えば、米国特許4927721号、同4684537号、同5084365号、同5350644号、同5463057号、同5525440号、特開平7-249790号、特表平10-504521号および国際特許98-50393号の各明細書に記載の錯体色素が挙げられる。

【0039】さらに本発明で用いるルテニウム錯体色素は下記式（I）で表される色素が好ましい。



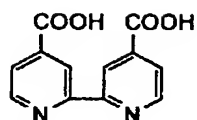
式（I）中、pは0～2であり、好ましくは2である。Ruはルテニウムを表す。A<sub>1</sub>はCl、SCN、H<sub>2</sub>O、Br、I、CN、NCO、およびSeCNから選択される配位子である。B<sub>a</sub>、B<sub>b</sub>、B<sub>c</sub>はそれぞれ独立に以下のB-1～B-8から選択される有機配位子である。

【0040】

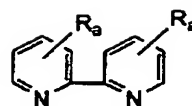
【化1】

11

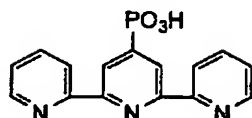
B-1



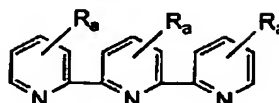
B-2



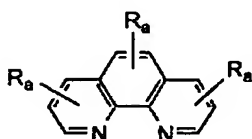
B-3



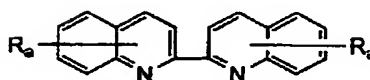
B-4



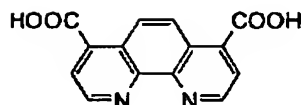
B-5



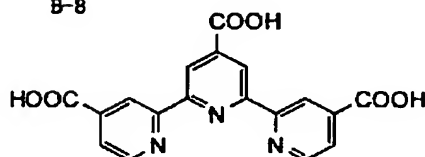
B-6



B-7



B-8



【0041】ここで、R<sub>a</sub>は水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数（以下C数という）1～12個で置換もしくは無置換のアルキル基、C数7～12個で置換もしくは無置換のアラルキル基、またはC数6～12個で置換もしくは無置換のアリール基を表す。上記のアルキル基、アラルキル基のアルキル部分は直鎖状であっても分岐状であってもよく、アリール基、アラルキル基のアリール

部分は単環であっても多環（縮合環、環集合）であってもよい。

【0042】以下に本発明に使用する金属錯体色素の好ましい具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0043】

【化2】

No.	A <sub>1</sub>	p	B <sub>1</sub>	B <sub>2</sub>	B <sub>3</sub>	R <sub>1</sub>
R-1	SCN	2	B-1	B-1	—	—
R-2	CN	2	B-1	B-1	—	—
R-3	Cl	2	B-1	B-1	—	—
R-4	CN	2	B-7	B-7	—	—
R-5	SCN	2	B-7	B-7	—	—
R-6	SCN	2	B-1	B-2	—	H
R-7	SCN	1	B-1	B-3	—	—
R-8	Cl	1	B-1	B-4	—	H
R-9	I	2	B-1	B-5	—	H
R-10	SCN	3	B-8	—	—	—
R-11	CN	3	B-8	—	—	—
R-12	SCN	1	B-8	B-2	—	H
R-13	—	0	B-1	B-1	B-1	—

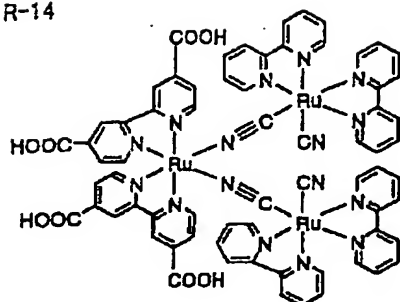
【0044】

【化3】

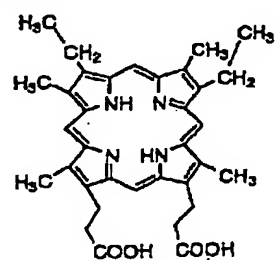
13

14

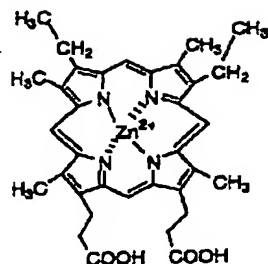
R-14



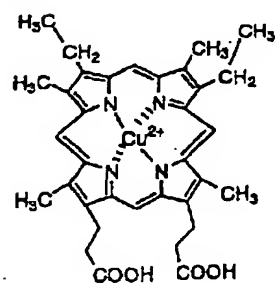
R-15



R-16



R-17



【0045】

30

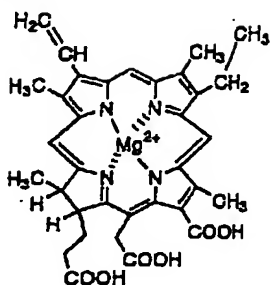
【化4】

40

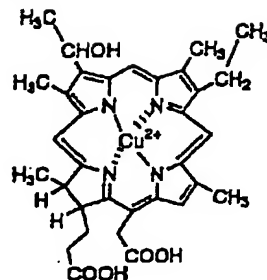
50



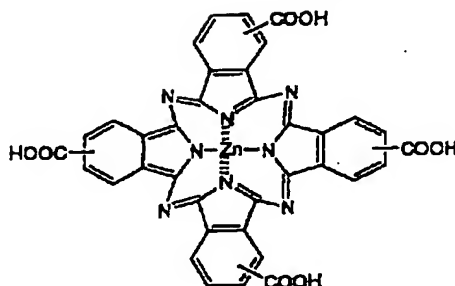
R-18



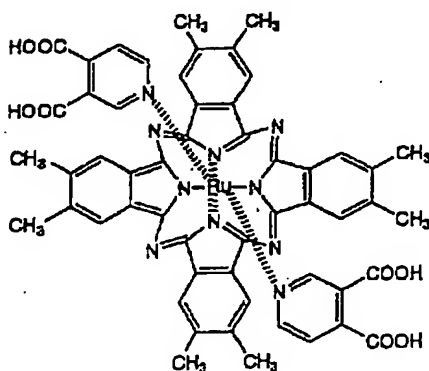
R-19



R-20



R-21



30

【0046】本発明で好ましく用いられるメチン色素は、特開平11-35836号、特開平11-158395号、特開平11-163378号、特開平11-214730号、特開平11-214731号、欧州特許892411号および同911841号の各明細書に記載の色素である。これらの色素の合成法については、エフ・エム・ハーマー(F.M.Hamer)著「ヘテロサイクリック・コンパウンズ-シアニンダイズ・アンド・リレイテッド・コンパウンズ(Heterocyclic Compounds-Cyanine Dyes and Related Compounds)」、ジョン・ウィリー・アンド・サンズ(John Wiley & Sons)社-ニューヨーク、ロンドン、1964年刊、デー・エム・スターマー(D.M.Sturmer)著「ヘテロサイクリック・コンパウンズ-スペシャル・トピックス・イン・複素サイクリック・ケミストリー(Heterocyclic Compounds-Special topics in heterocyclic chemistry)」、第18章、第14節、第482から515頁、ジョン・ウィリー・アンド・サンズ(John Wiley & Sons)社-ニューヨーク、ロンドン、1977年刊、「ロッズ・ケミストリー・オブ・

カーボン・コンパウンズ(Rodd's Chemistry of Carbon Compounds)」2nd.Ed.vol.IV,part B,1977刊、第15章、第369から422頁、エルセビア・サイエンス・パブリック・カンパニー・インク(Elsevier Science Publishing CompanyInc.)社刊、ニューヨーク、英国特許第1,077,611号、Ukrainskii KhimicheskiiZhurnal,第40巻、第3号、253~258頁、Dyes and Pigments,第21巻、227~234頁およびこれらの文献に引用された文献などに記載されている。

【0047】半導体微粒子に色素を吸着させる方法は色素溶液中によく乾燥した半導体微粒子を含有する作用電極を浸漬するか、もしくは色素溶液を半導体微粒子層に塗布して吸着させる方法を用いることができる。前者の場合、浸漬法、ディップ法、ローラ法、エアナイフ法などが使える。浸漬法の場合、色素の吸着は室温で行ってもよいし、特開平7-249790号に記載されているように加熱還流して行ってもよい。後者の塗布方法としては、ワイヤーバー法、スライドホッパ法、エクストルージョン法、カーテン法、スピン法、スプレー法があり、印刷

50

方法としては、凸版、オフセット、グラビア、スクリーン印刷等がある。

【0048】溶媒は、色素の溶解性に応じて適宜選択できる。例えば、水、アルコール類（メタノール、エタノール、*t*-ブタノール、ベンジルアルコール等）、ニトリル類（アセトニトリル、プロピオニトリル、3-メトキシプロピオニトリル等）、ニトロメタン、ハロゲン化炭化水素（ジクロロメタン、ジクロロエタン、クロロホルム、クロロベンゼン等）、エーテル類（ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等）、ジメチルスルホキシド、アミド類（N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセタミド等）、N-メチルピロリドン、1, 3-ジメチルイミダゾリジノン、3-メチルオキサゾリジノン、エステル類（酢酸エチル、酢酸ブチル等）、炭酸エステル類（炭酸ジエチル、炭酸エチレン、炭酸プロピレン等）、ケトン類（アセトン、2-ブタノン、シクロヘキサノン等）、炭化水素（ヘキサン、石油エーテル、ベンゼン、トルエン等）やこれらの混合溶媒が挙げられる。

【0049】液粘度も半導体微粒子層の形成時と同様に、高粘度液（例えば0.01～500Poise）ではエクストルージョン法の他、各種印刷法が、低粘度液（例えば0.1Poise以下）ではスライドホッパー法もしくはワイヤーバー法もしくはスピニング法が適していて、均一な膜にすることが可能である。

【0050】このように色素塗布液の液粘度、塗布量、支持体、塗布速度等のパラメータに対応して、適宜付与方式を選択すればよい。塗布後の色素吸着に要する時間は、量産化を考えた場合、なるべく短い方がよい。

【0051】色素の使用量は、全体で、支持体1 $\text{m}^2$ 当たり0.01～100ミリモルが好ましい。また、色素の半導体微粒子に対する吸着量は半導体微粒子1gに対して0.01～1 $\text{m}$ モルが好ましい。このような色素量とすることによって、半導体における増感効果が十分に得られる。これに対し、色素量が少ないと増感効果が不十分となり、色素量が多すぎると、半導体に付着していない色素が浮遊し増感効果を低減させる原因となる。

【0052】未吸着の色素の存在は素子性能の外乱になるため、吸着後速やかに洗浄によって除去することが好ましい。湿式洗浄槽を使い、アセトニトリル等の極性溶剤、アルコール系溶剤のような有機溶媒で洗浄を行うのがよい。また、吸着色素量を増大させるため、加熱処理を吸着前に行うことが好ましい。加熱処理後、半導体微粒子表面に水が吸着するのを避けるため、常温に戻さず

40～80℃の間で素早く色素を吸着させることも好ましい。

【0053】会合など色素同士の相互作用を低減する目的で無色の化合物を共吸着させてもよい。共吸着させる疎水性化合物としてはカルボキシル基を有するステロイド化合物（例えばケノデオキシコール酸）等が挙げられる。また、余分な色素の除去を促進する目的で、色素を吸着した後にアミン類を用いて半導体微粒子の表面を処理してもよい。好ましいアミン類としてはピリジン、4-tert-ブチルピリジン、ポリビニルピリジン等が挙げられる。これらが液体の場合はそのまま用いてもよいし有機溶媒に溶解して用いてもよい。また、紫外線による光劣化を防止する目的で紫外線吸収剤を共吸着させることもできる。

【0054】以下、電荷移動層について詳しく説明する。電荷移動層は色素の酸化体に電子を補充する機能を有する電荷輸送材料を含有する層である。本発明で用いることのできる代表的な電荷輸送材料の例としては、①イオン輸送材料として、酸化還元対のイオンが溶解した溶液（電解液）、酸化還元対の溶液をポリマーマトリクスのゲルに含浸したいわゆるゲル電解質、酸化還元対イオンを含有する熔融塩電解質、さらには固体電解質が挙げられる。また、イオンがかかわる電荷輸送材料のほか、②固体中のキャリア移動が電気伝導にかかわる材料として、電子輸送材料や正孔（ホール）輸送材料、を用いることもできる。

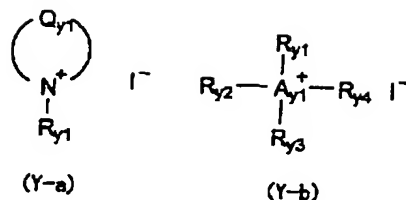
【0055】熔融塩電解質は、光電変換効率と耐久性の両立という観点から本発明において好ましい。本発明の光電変換素子に熔融塩電解質を用いる場合は、例えばW095/18456号、特開平8-259543号、電気化学、第65巻、11号、923頁（1997年）等に記載されているピリジニウム塩、イミダゾリウム塩、トリアゾリウム塩等の既知のヨウ素塩を用いることができる。これらの熔融塩のうち、好ましいものは200℃以下で熔融状態となるものであり、さらに好ましくは150℃以下で熔融状態となるものである。60℃以下の室温に近い温度で熔融状態となるものを室温熔融塩と呼ぶこともあり、常温作動条件での効率を高める上で好ましい。

【0056】好ましく用いることのできる熔融塩としては、下記一般式（Y-a）、（Y-b）及び（Y-c）のいずれかにより表されるものが挙げられる。

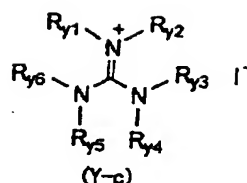
【0057】

【化5】

19



20



【0058】一般式 (Y-a) 中、 $Q_{y1}$  は窒素原子と共に 5 又は 6 員環の芳香族カチオンを形成しうる原子団を表す。 $Q_{y1}$  は炭素原子、水素原子、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子からなる群から選ばれる 1 種以上の原子により構成されるのが好ましい。

【0059】 $Q_{y1}$  により形成される 5 員環は、オキサゾール環、チアゾール環、イミダゾール環、ピラゾール環、イソオキサゾール環、チアジアゾール環、オキサジアゾール環又はトリアゾール環であるのが好ましく、オキサゾール環、チアゾール環又はイミダゾール環であるのがより好ましく、オキサゾール環又はイミダゾール環であるのが特に好ましい。 $Q_{y1}$  により形成される 6 員環は、ピリジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、ピラジン環又はトリアジン環であるのが好ましく、ピリジン環であるのがより好ましい。

【0060】一般式 (Y-b) 中、 $A_{y1}$  は窒素原子又はリン原子を表す。一般式 (Y-a)、(Y-b) 及び (Y-c) 中の  $R_{y1} \sim R_{y6}$  はそれぞれ独立に置換又は無置換のアルキル基 (好ましくは炭素原子数 1~24、直鎖状であっても分岐状であっても、また環状であってもよく、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、 $\alpha$ -オクチル基、デシル基、ドデシル基、テトラデシル基、2-ヘキシルデシル基、オクタデシル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基等)、或いは置換又は無置換のアルケニル基 (好ましくは炭素原子数 2~24、直鎖状であっても分岐状であってもよく、例えばビニル基、アリル基等) を表し、より好ましくは炭素原子数 2~18 のアルキル基又は炭素原子数 2~18 のアルケニル基であり、特に好ましくは炭素原子数 2~6 のアルキル基である。

【0061】また、一般式 (Y-b) 中の  $R_{y1} \sim R_{y4}$  のうち 2 つ以上が互いに連結して  $A_{y1}$  を含む非芳香族環を形成してもよく、一般式 (Y-c) 中の  $R_{y1} \sim R_{y6}$  のうち 2 つ以上が互いに連結して環構造を形成してもよい。また、一般式 (Y-a)、(Y-b) 及び (Y-c) 中の  $Q_{y1}$  及び  $R_{y1} \sim R_{y6}$  は置換基を有していてもよく、好ましい置換基の例としては、ハロゲン原子 (F、Cl、Br、I 等)、シアノ基、アルコキシ基 (メトキシ基、エトキシ基等)、アリーロキシ基 (フェノキシ基等)、アルキルチオ基 (メチルチオ基、エチルチオ基等)、アルコキシカルボニル基 (エトキシカルボニル基等)、炭酸エステル基 (エトキシカルボニルオキシ基等)、アシル基 (アセチル基、プロピオ

ニル基、ベンゾイル基等)、スルホニル基 (メタンスルホニル基、ベンゼンスルホニル基等)、アシルオキシ基 (アセトキシ基、ベンゾイルオキシ基等)、スルホニルオキシ基 (メタンスルホニルオキシ基、トルエンスルホニルオキシ基等)、ホスホニル基 (ジエチルホスホニル基等)、アミド基 (アセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基等)、カルバモイル基 (N,N-ジメチルカルバモイル基等)、アルキル基 (メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、シクロプロピル基、ブチル基、2-カルボキシエチル基、ベンジル基等)、アリール基 (フェニル基、トルイル基等)、複素環基 (ピリジル基、イミダゾリル基、フラニル基等)、アルケニル基 (ビニル基、1-プロペニル基等) 等が挙げられる。

【0062】一般式 (Y-a)、(Y-b) 又は (Y-c) により表される化合物は、 $Q_{y1}$  又は  $R_{y1} \sim R_{y6}$  を介して多量体を形成してもよい。

【0063】これらの熔融塩は、単独で使用しても、2 種以上混合して使用してもよく、また、ヨウ素アニオンを他のアニオンで置き換えた熔融塩と併用することもできる。ヨウ素アニオンと置き換えるアニオンとしては、ハロゲン化物イオン ( $Cl^-$ 、 $Br^-$  等)、 $NSC^-$ 、 $BF_4^-$ 、 $PF_6^-$ 、 $ClO_4^-$ 、 $(CF_3SO_2)_2N^-$ 、 $(CF_3CF_2SO_2)_2N^-$ 、 $CF_3SO_3^-$ 、 $CF_3COO^-$ 、 $Ph_4B^-$ 、 $(CF_3SO_2)_3C^-$  等が好ましい例として挙げられ、 $(CF_3SO_2)_2N^-$  又は  $BF_4^-$  であるのがより好ましい。また、Li、I など他のヨウ素塩を添加することもできる。

【0064】上記熔融塩は、溶媒を用いない方が好ましいが、後述する溶媒を添加しても構わない。この場合、熔融塩の含有量は電解質組成物全体に対して 50 質量%以上であるのが好ましい。また、塩のうち、50 質量%以上がヨウ素塩であることが好ましく、70%以上であることがさらに好ましい。

【0065】電解質組成物にヨウ素を添加するのが好ましく、この場合、ヨウ素の含有量は、電解質組成物全体に対して 0.1~20 質量%であるのが好ましく、0.5~5 質量%であるのがより好ましい。

【0066】以下に、本発明において好ましく用いられる熔融塩の具体例を挙げるが、これらに限定されるわけではない。

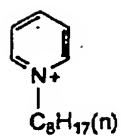
【0067】

【化 6】

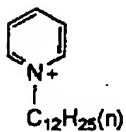
21

22

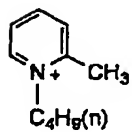
(Y1)

 $X^{-}$ Y1-1  $X=I$ Y1-2  $X=BF_4$ Y1-3  $X=N(SO_2CF_3)_2$ Y1-4  $X=PF_6$ 

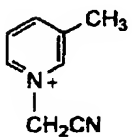
(Y2)

 $X^{-}$ Y2-1  $X=I$ Y2-2  $X=BF_4$ Y2-3  $X=N(SO_2CF_3)_2$ Y2-4  $X=PF_6$ 

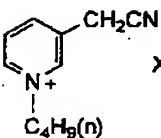
(Y3)

 $X^{-}$ Y3-1  $X=I$ Y3-2  $X=BF_4$ Y3-3  $X=N(SO_2CF_3)_2$ 

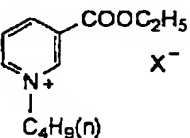
(Y4)

 $X^{-}$ Y4-1  $X=I$ Y4-2  $X=BF_4$ Y4-3  $X=N(SO_2CF_3)_2$ 

(Y5)

 $X^{-}$ Y5-1  $X=I$ Y5-2  $X=BF_4$ Y5-3  $X=N(SO_2CF_3)_2$ 

(Y6)

 $X^{-}$ Y6-1  $X=I$ Y6-2  $X=BF_4$ Y6-3  $X=N(SO_2CF_3)_2$ 

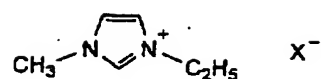
【0068】

【化7】

23

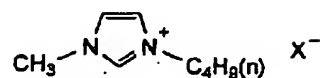
24

(Y7)



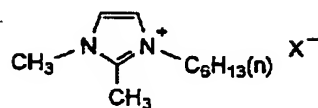
Y7-1 X=I  
Y7-2 X=BF<sub>4</sub>  
Y7-3 X=N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>  
Y7-4 X=Br

(Y8)



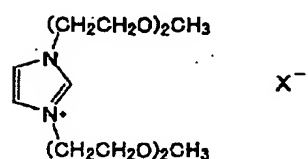
Y8-1 X=I  
Y8-2 X=BF<sub>4</sub>  
Y8-3 X=N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

(Y9)



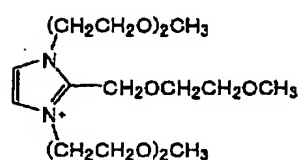
Y9-1 X=I  
Y9-2 X=BF<sub>4</sub>  
Y9-3 X=N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

(Y10)



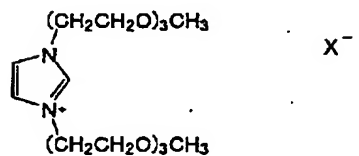
Y10-1 X=I  
Y10-2 X=BF<sub>4</sub>  
Y10-3 X=N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

(Y11)



Y11-1 X=I  
Y11-2 X=BF<sub>4</sub>  
Y11-3 X=N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

(Y12)



Y12-1 X=I  
Y12-2 X=BF<sub>4</sub>  
Y12-3 X=N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

30

【0069】

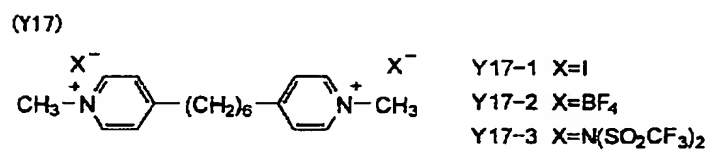
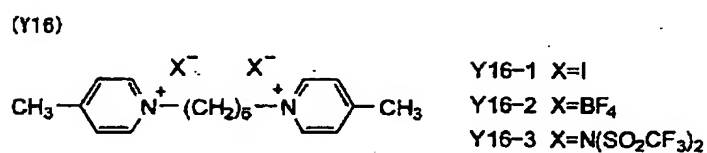
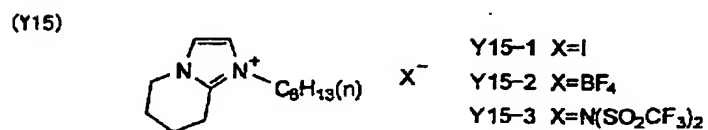
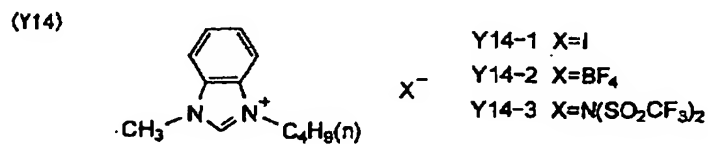
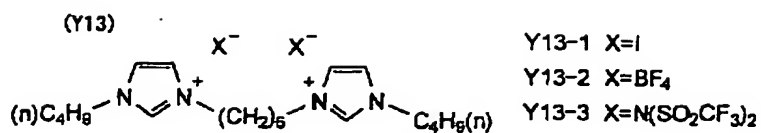
【化8】

40

50

25

26



【0070】

【化9】

30

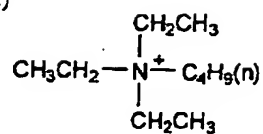
40

50

27

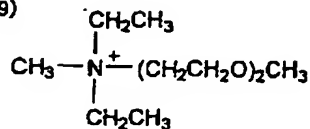
28

(Y18)



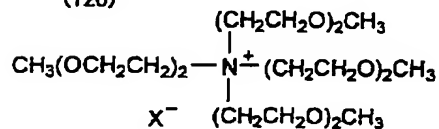
Y18-1 X=I  
Y18-2 X=BF<sub>4</sub><sup>-</sup>  
Y18-3 X=N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>  
Y18-4 X=PF<sub>6</sub><sup>-</sup>

(Y19)



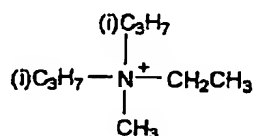
Y19-1 X=I  
Y19-2 X=BF<sub>4</sub><sup>-</sup>  
Y19-3 X=N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

(Y20)



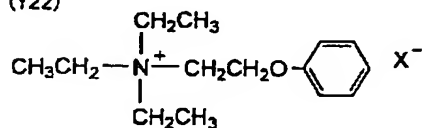
Y20-1 X=I  
Y20-2 X=BF<sub>4</sub><sup>-</sup>  
Y20-3 X=N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

(Y21)



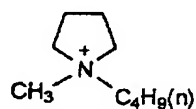
Y21-1 X=I  
Y21-2 X=BF<sub>4</sub><sup>-</sup>  
Y21-3 X=N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

(Y22)



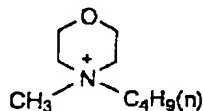
Y22-1 X=I  
Y22-2 X=BF<sub>4</sub><sup>-</sup>  
Y22-3 X=N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

(Y23)



Y23-1 X=I  
Y23-2 X=BF<sub>4</sub><sup>-</sup>  
Y23-3 X=N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

(Y24)



Y24-1 X=I  
Y24-2 X=BF<sub>4</sub><sup>-</sup>  
Y24-3 X=N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

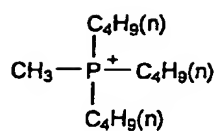
【0071】

【化10】

29

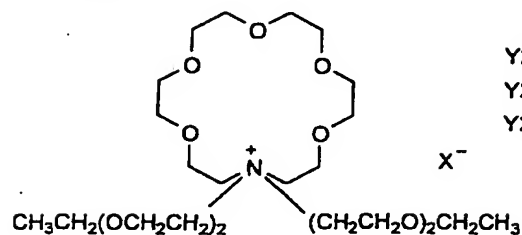
30

(Y25)



$X^-$  Y25-1  $X=I$   
 Y25-2  $X=BF_4$   
 Y25-3  $X=N(SO_2CF_3)_2$

(Y26)



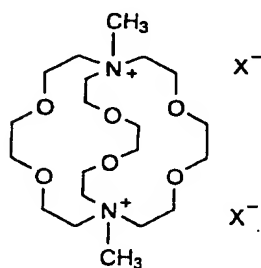
Y26-1  $X=I$   
 Y26-2  $X=BF_4$   
 Y26-3  $X=N(SO_2CF_3)_2$

(Y27)



$X^-$  Y27-1  $X=I$   
 Y27-2  $X=BF_4$   
 Y27-3  $X=N(SO_2CF_3)_2$

(Y28)



$X^-$  Y28-1  $X=I$   
 Y28-2  $X=BF_4$   
 Y28-3  $X=N(SO_2CF_3)_2$

【0072】

【化11】

30

40

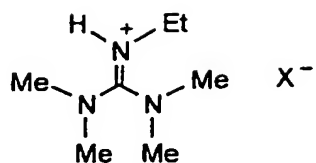
50



31

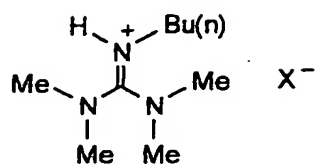
32

(Y29)



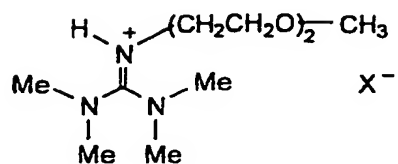
- Y29-1 X=I  
 Y29-2 X=N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>  
 Y29-3 X=BF<sub>4</sub>  
 Y29-4 X=PF<sub>6</sub>

(Y30)



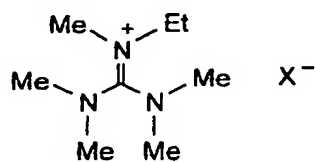
- Y30-1 X=I  
 Y30-2 X=N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>  
 Y30-3 X=BF<sub>4</sub>  
 Y30-4 X=CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>

(Y31)



- Y31-1 X=I  
 Y31-2 X=N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>  
 Y31-3 X=BF<sub>4</sub>

(Y32)



- Y32-1 X=I  
 Y32-2 X=N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>  
 Y32-3 X=BF<sub>4</sub>

【0073】

30 【化12】

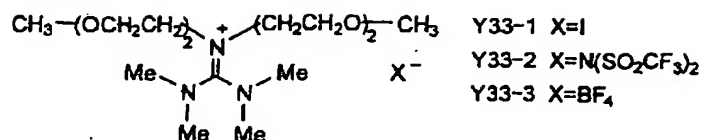
40

50

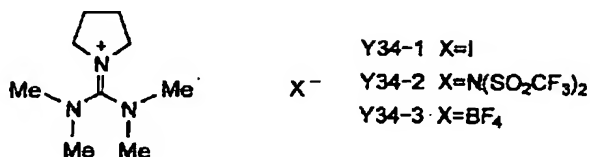
33

34

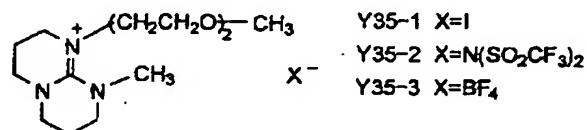
(Y33)



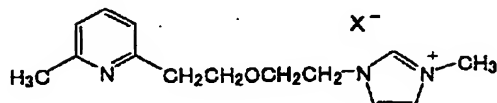
(Y34)



(Y35)



(Y36)



Y36-1 X=I

Y36-2 X=N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Y36-3 X=BF<sub>4</sub>

【0074】本発明で電解質に使用できる溶媒は、粘度が低くイオン易動度を向上したり、もしくは誘電率が高く有効キャリア濃度を向上したりして、優れたイオン伝導性を発現できる化合物であることが望ましい。このような溶媒としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートなどのカーボネート化合物、3-メチル-2-オキサゾリジノンなどの複素環化合物、ジオキサン、ジエチルエーテルなどのエーテル化合物、エチレングリコールジアルキルエーテル、プロピレングリコールジアルキルエーテル、ポリエチレングリコールジアルキルエーテル、ポリプロピレングリコールジアルキルエーテルなどの鎖状エーテル類、メタノール、エタノール、エチレングリコールモノアルキルエーテル、プロピレングリコールモノアルキルエーテル、ポリエチレングリコールモノアルキルエーテル、ポリプロピレングリコールモノアルキルエーテルなどのアルコール類、エチレングリコール、プロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、グリセリンなどの多価アルコール類、アセトニトリル、グルタロジニトリル、メトキシアセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリルなどのニトリル化合物、ジメチルスルフォキシド (DMSO)、スルフォランなど非プロトン極性物質などを用いることができる。これら溶媒は一種又は二種以上を混合して用いてもよい。

【0075】他の電解質塩としては、LiI、NaI、KI、CsI、CaI<sub>2</sub>などの金属ヨウ化物、LiBr、NaBr、KBr、CsBr、CaBr<sub>2</sub>などの金属臭化物、あるいはテトラアルキルアンモニウムブロマイド、ビリジニウムブロマイドなど4級アンモニウム化合物の臭素塩などのほか、フェロシアン酸塩-フェリシアン酸塩やフェロセニウム-フェリシニウムイオンなどの金属錯体、ポリ硫化ナトリウム、アルキルチオール-アルキルジスルフィドなどのイオウ化合物、ピオロゲン色素、ヒドロキノン-キノンなどを用いることができる。

【0076】また、本発明では、J. Am. Ceram. Soc., 80 (12)3157-3171(1997)に記載されているようなter-ブチルピリジンや、2-ピコリン、2,6-ルチジン等の塩基性化合物を添加することもできる。塩基性化合物を添加する場合の好ましい濃度範囲は0.05M以上2M以下である。

【0077】なお、電荷移動層中の水分としては10,000ppm以下が好ましく、さらに好ましくは2,000ppm以下であり、特に好ましくは100ppm以下である。

【0078】本発明では、電解質はポリマー添加、オイルゲル化剤添加、多官能モノマー類を含む重合、ポリマーの架橋反応等の手法によりゲル化（固体化）させて使用することもできる。ポリマー添加によりゲル化させる

場合は、"Polymer Electrolyte Reviews-1および2"(J. R. MacCallumとC. A. Vincentの共編、ELSEVIER APPLIED SCIENCE)に記載された化合物を使用することができるが、特にポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデンを好ましく使用することができる。オイルゲル化剤添加によりゲル化させる場合はJ. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Soc., 46779(1943), J. Am. Chem. Soc., 111, 5542 (1989), J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1993, 390, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 35, 1949(1996), Chem. Lett., 1996, 885, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1997, 545に記載されている化合物を使用することができるが、好ましい化合物は分子構造中にアミド構造を有する化合物である。

【0079】ゲル電解質を多官能モノマー類の重合によって形成する場合、多官能モノマー類、重合開始剤、電解質、溶媒から溶液を調製し、キャスト法、塗布法、浸漬法、含浸法などの方法により色素を担持した電極上にゾル状の電解質層を形成し、その後ラジカル重合することによってゲル化させる方法が好ましい。多官能性モノマーはエチレン性不飽和基を2個以上有する化合物であることが好ましい。

【0080】電荷移動層には正孔輸送材料、特に無機の正孔輸送材料も本発明において好ましく用いることができる。無機正孔輸送材料としては、ヨウ化銅(p-CuI)(J. Phys. D: Appl. Phys. 31(1998)1492-1496)、チオシアン化銅(Thin Solid Films 261(1995)307-310, J. Appl. Phys. 80(8), 15 October 1996, p4749-4754, Chem. Mater. 1998, 10, 1501-1509, Semicond. Sci. Technol. 10, 1689-1693)等を挙げることができ、特にヨウ化銅が好ましい。

【0081】本発明に適用可能な有機正孔輸送材料としては、N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(4-メトキシフェニル)-(1, 1'-ビフェニル)-4, 4'-ジアミン、2, 2', 7, 7'-テトラキス(N, N'-ジ-p-メトキシフェニルアミン)9, 9'-スピロビフルオレン、1, 1'-ビス{4-(ジ-p-トリルアミノ)フェニル}シクロヘキサンの3級芳香族アミンユニットを連結した芳香族ジアミン化合物(特開昭59-194393号公報)、4, 4'-ビス[(N-1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニルで代表される2個以上の3級アミンを含み2個以上の縮合芳香族環が窒素原子に置換した芳香族アミン(特開平5-234681号公報)、トリフェニルベンゼンの誘導体でスターバースト構造を有する芳香族トリアミン(米国特許第4, 923, 774号、特開平4-308688号公報)、N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(3-メチルフェニル)-(1, 1'-ビフェニル)-4, 4'-ジアミン等の芳香族ジアミン(米国特許第4, 764, 625号)、 $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha'$ -テトラメチル- $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)-p-キシレン(特開平3-269084号公報)、p-フェニレンジアミン誘導体、分子全体として立体的に非対称なトリフェニルアミン誘導

体(特開平4-129271号公報)、ピレニル基に芳香族ジアミノ基が複数個置換した化合物(特開平4-175395号公報)、エチレン基で3級芳香族アミンユニットを連結した芳香族ジアミン(特開平4-264189号公報)、スチリル構造を有する芳香族ジアミン(特開平4-290851号公報)、ベンジルフェニル化合物(特開平4-364153号公報)、フルオレン基で3級アミンを連結したもの(特開平5-25473号公報)、トリアミン化合物(特開平5-239455号公報)、ビスジピリジルアミノビフェニル(特開平5-320634号公報)、N, N, N'-トリフェニルアミン誘導体(特開平6-1972号公報)、フェノキザジン構造を有する芳香族ジアミン(特開平7-138562号)、ジアミノフェニルフェナントリジン誘導体(特開平7-252474号)等に表示される芳香族アミン類、 $\alpha$ -オクチルチオフェンおよび $\alpha$ ,  $\omega$ -ジヘキシル- $\alpha$ -オクチルチオフェン(Adv. Mater. 1997, 9, NO. 7, p557)、ヘキサドデシルドデシチオフェン(Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1995, 34, No. 3, p303-307)、2, 8-ジヘキシルアンスラ[2, 3-b:6, 7-b']ジチオフェン(JACS, Vol. 120, NO. 4, 1998, p664-672)等のオリゴチオフェン化合物、ポリピロール(K. Murakoshi et al., Chem. Lett. 1997, p471)、"Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers Vol. 1, 2, 3, 4"(NALWA著、WILEY出版)に記載されているポリアセチレンおよびその誘導体、ポリ(p-フェニレン)およびその誘導体、ポリ(p-フェニレンビニレン)およびその誘導体、ポリチエニレンビニレンおよびその誘導体、ポリチオフェンおよびその誘導体、ポリアニリンおよびその誘導体、ポリトルイジンおよびその誘導体等の導電性高分子を挙げることができる。また、有機正孔(ホール)輸送材料にはNature, Vol. 395, 8 Oct. 1998, p583-585に記載されているようにドーパントレベルをコントロールするためにトリス(4-ブロモフェニル)アミニウムヘキサクロロアンチモネートのようなカチオンラジカルを含有する化合物を添加したり、酸化物半導体表面のポテンシャル制御(空間電荷層の補償)を行うためにLi[(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N]のような塩を添加しても構わない。

【0082】電荷移動層の形成方法に関しては2通りの方法が考えられる。1つは増感色素を担持させた半導体微粒子含有層の上に先に対極を貼り合わせておき、その間隙に液状の電荷移動層を挟み込む方法である。もう1つは半導体微粒子含有層上に直接電荷移動層を付与する方法で、対極はその後付与することになる。

【0083】前者の場合の電荷移動層の挟み込み方法として、浸漬等による毛管現象を利用する常圧プロセスと常圧より低い圧力にして気相を液相に置換する真空プロセスが利用できる。

【0084】後者の場合、湿式の電荷移動層においては未乾燥のまま対極を付与し、エッジ部の液漏洩防止措置も施すことになる。またゲル電解質の場合には湿式で塗布して重合等の方法により固体化する方法もあり、その

場合には乾燥、固定化した後に対極を付与することもできる。電解液のほか湿式有機正孔輸送材料やゲル電解質を付与する方法としては、半導体微粒子含有層や色素の付与と同様に、浸漬法、ローラ法、ディップ法、エアースライド法、エクストルージョン法、スライドホッパー法、ワーヤーバー法、スピン法、スプレー法、キャスト法、各種印刷法等が考えられる。正孔輸送材料の場合も、キャスト法、塗布法、スピンコート法、浸漬法、電解メッキ法、電解重合法、光電解重合法等の手法により電荷移動層を形成することができる。固体電解質や固体の正孔輸送材料の場合には真空蒸着法やCVD法等のドライ成膜処理で電荷移動層を形成し、その後対極を付与することもできる。

【0085】量産化を考える場合、固体化できない電解液や湿式の正孔輸送材料の場合には、塗設後速やかにエッジ部分を封止することで対応も可能であるが、固体化可能な正孔輸送材料の場合は湿式付与により正孔輸送層を膜形成した後、例えば光重合や熱ラジカル重合等の方法により固体化することがより好ましい。このように膜付与方式は液物性や工程条件により適宜選択すればよい。

【0086】本発明の素子で用いる対極は、色素増感半導体層を担持する光電極が光アノードとしてはたらくとき、カソードとして電荷輸送層への電子移動をおこなう。対極に用いる導電性材料としては金属（例えば白金、金、銀、銅、アルミニウム、ロジウム、インジウム等）、炭素、または導電性の金属酸化物（インジウムスズ複合酸化物、酸化スズにフッ素をドーブしたもの等）が挙げられる。好ましい対極材料は電気化学的に安定な貴金属類（白金、金）および導電性金属酸化物（酸化スズ、インジウムスズ複合酸化物等）である。対極材料の厚さは、特に制限はないが、3nm以上10μm以下であることが好ましい。金属材料である場合は、その膜厚は好ましくは5μm以下であり、さらに好ましくは5nm以上3μm以下の範囲である。

【0087】感光層に光が到達するためには、前述の色素増感半導体層を担持する導電性支持体と対極の少なくとも一方が実質的に透明でなければならない。本発明の光電池においては、色素増感半導体層を担持する導電性支持体が透明であって太陽光をその支持体の側から入射させるのが好ましい。この場合対極は光を反射する鏡面構造を有することがさらに好ましい。対極側から光を入射させる場合は、対極の支持体としてガラスや透明ポリマーフィルムを用いることができる。

【0088】対極の塗設については電荷移動層の付与で記したように、電荷移動層の上に付与する場合と先に半導体微粒子含有層上に付与する場合の2通りある。いずれの場合も、対極材の種類や電荷移動層の種類により、適宜、電荷移動層上または半導体微粒子含有層上に対極材を塗布、ラミネート、蒸着、貼り合わせなどの方法に

より形成可能である。例えば、対極を貼り合わせる場合は、上記の導電性材料を塗布、蒸着、CVD等の手法により導電層として設けられた基板を貼り合わせることができる。また、電荷移動層が固体の場合には、その上に直接、前述の導電性材料を塗布、メッキ、PVD、CVD等の手法で対極を形成することができる。

【0089】さらに、作用電極の導電性支持体または対極を構成する層中に電気的絶縁性の保護層や、紫外線吸収膜、反射防止膜、光反射膜など光学的機能をもつ層など必要な他の層を設けることも可能である。このような層を多層にて機能分離させる場合、同時多層塗布や逐次で塗布することが可能であるが、生産性を優先させると同時多層塗布がより好ましい。同時多層塗布では、生産性および膜付与均一性を考えた場合、スライドホッパー法やエクストルージョン法が適している。また、これらの機能層はその材料により、蒸着や貼り付けなどの手法を用いて設けることもできる。

【0090】次に本発明の光電変換素子をいわゆる太陽電池に適用する場合のセル構造およびモジュール構造について説明する。色素増感型太陽電池のセル内部の構造は、基本的には上述した光電変換素子や光電池と同じであるが、図2または図3に示すように目的に合わせ様々な形態が可能である。大きく二つに分ければ、両面から光の入射が可能な構造〔図2(a)(d)、図3(g)〕と、片面からのみ可能なタイプ〔図2(b)(c)、図3(e)(f)〕である。

【0091】図2(a)は、透明導電層12間に、本発明の下引き層14、色素吸着半導体微粒子含有層である色素吸着TiO<sub>2</sub>層10と、電荷移動層11とを介在させた構造である。図2(b)は、透明基板13上に一部金属リード9を設け、さらに透明導電層12を設け、下引き層14、色素吸着TiO<sub>2</sub>層10、電荷移動層11および金属層8をこの順で設け、さらに支持基板15を配置した構造である。図2(c)は、支持基板15上にさらに金属層8を有し、下引き層14を介して色素吸着TiO<sub>2</sub>層10を設け、さらに電荷移動層11と透明導電層12とを設け、一部に金属リード9を設けた透明基板13を、金属リード9側を内側にして配置した構造である。図2(d)は、透明基板13上に一部金属リード9を設け、さらに透明導電層12を設けたものの間に下引き層14と色素吸着TiO<sub>2</sub>層10と電荷移動層11とを介在させた構造である。図3(e)は、透明基板13上に透明導電層12を有し、下引き層14を介して色素吸着TiO<sub>2</sub>層10を設け、さらに電荷移動層11および金属層8を設け、この上に支持基板15を配置した構造である。図3(f)は、支持基板15上に金属層8を有し、下引き層14を介して色素吸着TiO<sub>2</sub>層10を設け、さらに電荷移動層11および透明導電層12を設け、この上に透明基板13を配置した構造である。図3(g)は、透明導電層12を有する透明基板13間

に、透明導電性層 12 を内側にして、下引き層 14、色素吸着  $TiO_2$  層 10 および電荷移動層 11 を介在させた構造である。

【0092】本発明の色素増感型太陽電池のモジュール構造は、従来の太陽電池モジュールと基本的には同様の構造をとりうる。一般的には、金属・セラミック等の支持基板の上にセルが構成され、その上を充填樹脂や保護ガラス等で覆い、支持基板の反対側から光を取り込む構造とすることができるが、支持基板に強化ガラス等の透明材料を用い、その上にセルを構成してその透明の支持基板側から光を取り込むことも可能である。具体的には、スーパーストレートタイプ、サブストレートタイプ、ポッティングタイプと呼ばれるモジュール構造あるいはアモルファスシリコン太陽電池などで用いられる基板一体型などのモジュール構造が可能である。これらのモジュール構造は使用目的や使用場所（環境）により適宜選択できる。本発明の素子を基板一体型でモジュール化した例を図 4 に示す。

【0093】図 4 の構造は、透明基板 13 の一方の面上に透明導電層 12 を有し、この上に下引き層 14、さらに色素吸着  $TiO_2$  層 10、固体の電荷移動層 16 および金属層 8 を設けたセルをモジュール化したものであり、透明基板 13 の他方の面には反射防止層 17 が設けられている。この場合、入射光の利用効率を高めるために、感光部である色素吸着  $TiO_2$  層 10 の面積比率（光の入射面である透明基板 13 側から見たときの面積比率）を大きくした方が好ましい。

【0094】スーパーストレートタイプやサブストレートタイプの代表的な構造は、片側または両側が透明で反射防止処理を施された支持基板の間に、一定間隔にセルが配置され、隣り合うセル間が金属リードまたはフレキシブル配線等によって接続されており、外縁部に集電電極を配置して、発生した電力を外部に取り出す構造になっている。基板とセルの間には、セルの保護や集電効率アップのため、目的に応じ、エチレンビニルアセテート（EVA）等様々な種類のプラスチック材料をフィルムまたは充填樹脂の形で用いることができる。また、外部からの衝撃が少ないところなど表面を硬い素材で覆う必要のない場所に使う場合には、表面保護層を透明プラスチックフィルムで構成したり、または、上記充填・封止材料を硬化させることによって保護機能を付与し、片側の支持基板をなくすことも可能である。支持基板の周囲は、内部の密封およびモジュールの剛性確保のため、金属製のフレームでサンドイッチ状に固定し、支持基板とフレームの間は封止材で密封シールする。

【0095】また、セルそのものや支持基板、充填材および封止部材に可撓性の素材を用いれば、曲面の上に太陽電池を構成することもできる。このように、使用目的や使用環境に合わせて様々な形状・機能を持つ太陽電池を製作することができる。

【0096】スーパーストレートタイプの太陽電池モジュールは、例えば、基板供給装置から送り出されたフロント基板をベルトコンベヤ等で搬送しながら、その上にセルを封止材・セル間接続用リード線・背面封止材等と共に順次積層した後、背面基板または背面カバーを乗せ、外縁部にフレームをセットして作ることができる。

【0097】一方、サブストレートタイプの場合、基板供給装置から送り出された支持基板をベルトコンベヤ等で搬送しながら、その上にセルをセル間接続用リード線・封止材等と共に順次積層した後、フロントカバーを乗せ、周縁部にフレームをセットして作製することができる。

【0098】図 4 に示した構造のモジュールは、支持基板上に透明電極・感光層・電荷移動層・裏面電極等が立体的かつ一定間隔で配列されるように、選択メッキ・選択エッチング・CVD・PVD といった半導体プロセス技術、あるいはパターン塗布または広幅で塗布した後にレーザースクライビングやプラズマ CVM (Solar Energy Materials and Solar Cells, 48, p373-381 等に記載) または研削等の機械的手法などの方法でパターンニングすることができ、これらにより所望のモジュール構造を得ることができる。

【0099】以下にその他の部材や工程について詳述する。封止材料としては、液状の EVA（エチレンビニルアセテート）やフッ化ビニリデン共重合体とアクリル樹脂混合物、フィルム状の EVA 等、耐候性付与・電気絶縁性付与・集光効率向上・セル保護性（耐衝撃性）向上等の目的に応じ様々な素材が使用可能である。

【0100】これらを、セル上に固定する方法としては、封止材の物性に合わせ、フィルム状の素材ではロール加圧後加熱密着や真空加圧後加熱密着、液またはペースト状の材料ではロールコート、バーコート、スプレーコート、スクリーン印刷等の様々な方法がある。

【0101】また、透明フィラーを封止材に混入して強度を上げたり、光透過率を上げることができる。

【0102】モジュール外縁と周縁を囲むフレームとの間は、耐候性・防湿性が高い樹脂を使って封止するとよい。

【0103】支持基板として PET・PEN 等の可撓性素材を用いる場合は、ロール状の支持体を繰り出してその上にセルを構成した後、上記の方法で連続して封止層を積層することができ、生産性の高い工程を造ることができる。

【0104】発電効率を上げるため、モジュールの光取り込み側の基板（一般的には強化ガラス）の表面には反射防止処理が施される。これには、反射防止膜をラミネートする方法、反射防止層をコーティングする方法がある。

【0105】また、セルの表面をグルーピングまたはテクスチャリング等の方法で処理することによって入射し

た光の利用効率を高めることが可能である。

【0106】発電効率を上げるためには、光を損失なくモジュール内に取り込むことが最重要だが、光電変換層を透過してその内側まで到達した光を反射させて光電変換層側に効率良く戻すことも重要である。このためには、支持基板面を鏡面研磨した後、AgやAl等を蒸着またはメッキする方法、セルの最下層にAl-MgまたはAl-Tiなどの合金層を反射層として設ける方法、あるいは、アニール処理によって最下層にテクスチャー構造を作り反射率を高める方法等がある。

【0107】発電効率を上げるためには、セル間接続抵抗を小さくすることが、内部電圧降下を抑える意味で重要である。

【0108】ワイヤーボンディングや導電性のフレキシブルシートで接続するのが一般的だが、導電性粘着テープや導電性接着剤を使ってセルの固定機能と電気的な接続機能を兼ねる方法、導電性ホットメルトを所望の位置にパターン塗布する方法等がある。

【0109】ポリマーフィルムなどのフレキシブル支持体を使った太陽電池では、ロール状の支持体を送り出しながら半導体の塗設の説明で示した方法によって、順次、セルを形成・所望のサイズに切断した後、周縁部をフレキシブルで防湿性のある素材でシールして、電池本体を作製できる。また、Solar Energy Materials and Solar Cells, 48, p383-391記載の「SCAF」とよばれるモジュール構造とすることもできる。

【0110】フレキシブル支持体の太陽電池では、更にこれを曲面ガラス等に接着固定して使用することもできる。

#### 【0111】

【実施例】以下、本発明の効果を実施例によって具体的に説明する。以下の実施例では色素増感用の半導体としてn型半導体のTiO<sub>2</sub>の微粒子を用いた。

#### 【0112】実施例1

##### 1. 透明導電性支持体の作製

厚さ1.9mmの無アルカリガラスの基板に、CVD法によってフッ素ドーパ型の二酸化スズを全面に均一にコーティングし、厚さ600nm、面抵抗約20Ω/□、光透過率(500nm)が85%である、導電性二酸化スズ膜を片面に被覆した透明導電性支持体を形成した。

##### 【0113】2. 下引き層(半導体または絶縁体層)の設置

表1に記載の材料をそれぞれ表1に記載の方法にて、透明導電性支持体の導電面上に下引き層を設けた。

【0114】3. 二酸化チタン粒子含有塗布液の作製  
C. J. Barbeら(J. Am. Ceramic Soc. 80巻, p3157)の論文に記載の製造方法に従い、チタン原料にチタニウムテトライソプロポキシドを用い、オートクレーブ中での重合反応の温度を230℃に設定して二酸化チタン濃度11質量%の二酸化チタン

分散物を合成した。得られた二酸化チタン粒子の平均サイズは約10nmであった。この分散物に二酸化チタンに対し30質量%のポリエチレングリコール(分子量20,000、和光純薬製)を添加し、混合して塗布液を得た。

#### 【0115】4. 色素を吸着した二酸化チタン電極の作製

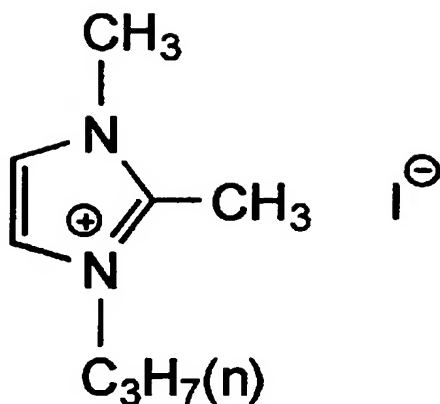
上記2で作製した下引き層を有する透明導電性基板の下引き層上に、3で作製した塗布液をドクターブレード法で60μmの厚みで塗布し、25℃で30分間乾燥した後、空气中、電気炉で450℃にて30分間焼成した。二酸化チタンの塗布量は9g/m<sup>2</sup>であり、膜厚は6μmであった。上記電極をドライエアー中に取り出し120℃まで冷却した状態で、前記色素材料R-1の有機溶液(色素3×10<sup>-4</sup>モル/リットル、溶媒:2-プロパノール)に40℃で12時間浸漬した。色素の染着したガラスをエタノールで洗浄し暗所にて自然乾燥させた。色素の吸着量は、二酸化チタンの塗布面積1m<sup>2</sup>あたりおよそ1.5×10<sup>-3</sup>モルであった。

#### 【0116】5. 光電池の作製

上述のようにして作製した色増感されたTiO<sub>2</sub>電極基板(2cm×1.5cm)をこれと同じ大きさの対極基板(主に白金蒸着ガラス)と、ポリエチレン製のフレーム型スペーサー(厚さ20μm)を挟んで、長辺方向に端子用の末端部である幅2mmを交互に外へ出して重ね合わせた(図1参照)。セルを受光部であるTiO<sub>2</sub>透明電極基板の面を残して全体をエポキシ樹脂接着剤でシールした。次に、スペーサーの側面に注液用の小孔を開け、電極間の空間に毛細管現象を利用して、室温熔融塩ではない電解液①(メトキシアセトニトリル:化合物1:L i I : I<sub>2</sub>:t-ブチルピリジン=30:6:1:0.5:5(質量比))あるいは、室温熔融塩電解質②(Y7-2:Y8-1:I<sub>2</sub>=15:35:1(質量比))をしみこませた。なお、化合物1は下記に示す構造である。このようにして、受光面積が約2cm<sup>2</sup>であり、図1に示した基本層構成のとおり、導電性ガラス1(ガラス1上に導電剤層2が設けられたもの)、下引き層(半導体層または絶縁体層)14、TiO<sub>2</sub>電極3、色素層4、電荷移動層5、白金層6および支持体ガラス7が順に積層された光電池を組み立てた(表1)。

#### 【0117】

#### 【化13】



化合物 1

## 【0118】4. 光電変換効率の測定

500Wのキセノンランプ（ウシオ電気）に太陽光シミュレーション用補正フィルター（Oriental社製AM1.5D）を装着し、電池への入射光強度が100mW/cm<sup>2</sup>に調整された模擬太陽光を照射した。作製した光電池の導電性ガラスと白金蒸着ガラスの末端に設けた端子に導線でオーミックコンタクトをとり、両電極の電気応答を電流電圧測定装置（ケースレー製ソースメジャーユニット238型）に入力した。光源の照射光を電池の透明電極側から入射し、電流－電圧特性を測定した。これにより求められた光電池の開放電圧(Voc)および変換効率(η)を一括して表1に記載した。

## 【0119】

【表1】

光電池	半導体もしくは絶縁体層			電解液	Voc(V)	η(%)
	材料	層厚み	導入方法			
101(比較)	—	—	—	①	0.50	3.7
102(比較)	—	—	—	②	0.47	3.5
103(本発明)	TiO <sub>2</sub> (TTIP)	12nm	デンプン塗布	①	0.52	3.9
104(本発明)	同上	同上	同上	②	0.53	3.9
105(本発明)	TiO <sub>2</sub> (TTIP)	30nm	スプレー熱分解	①	0.54	4.0
106(本発明)	同上	同上	同上	②	0.61	4.6
107(本発明)	TiO <sub>2</sub> (アモルファスTi-500)	50nm	デンプン塗布	②	0.57	4.1
108(本発明)	同上	100nm	スプレーコート	②	0.58	4.0
109(本発明)	同上	500nm	同上	②	0.63	3.8
110(本発明)	TiO <sub>2</sub>	50nm	バキューム蒸着	②	0.60	4.4
111(本発明)	同上	200nm	同上	②	0.61	4.4
112(本発明)	SiO <sub>2</sub> (アモルファスSi-500)	50nm	デンプン塗布	②	0.56	4.0
113(本発明)	SiO <sub>2</sub>	50nm	バキューム蒸着	②	0.59	4.2
114(本発明)	MgO/TiO <sub>2</sub>	30nm/ 30nm	同上	②	0.63	4.8

【0120】TTIP:チタンイソプロポキシド溶液

アモルファスTi-500:日本曹達(株)製二酸化チタン溶液

アモルファスSi-500:日本曹達(株)製二酸化珪素溶液

114の下引き層は、MgOの蒸着後、真空状態を保ったままさらにTiO<sub>2</sub>を蒸着した。

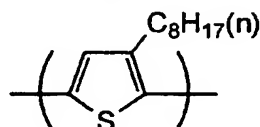
【0121】本発明の下引き層はSEM観察より緻密な層であることが確認できた。表1の光電池101に比較

し、本発明の下引き層を設けた103、105はいずれも開放電圧、変換効率が高い。同様に、光電池102に対し本発明の下塗り層を設けた104、106～114はいずれも開放電圧、変換効率が高い。しかしその改善効果は、室温熔融塩電解質を用いた後の方が開放電圧の改善が顕著であった。また下塗りの厚さは本発明にあるように15nm～30nmにあるもの(例えば光電池106～108)がそれ以下のもの

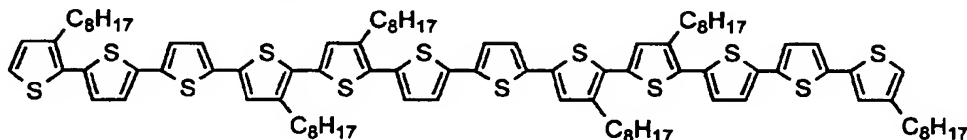
の(光電池104)およびそれ以上のもの(光電池109)よりも効果が大きかった。下引き層の設置方法については種々検討したが、(例えば光電池106、107、110)いずれも改良効果が見られた。下引き層の組成については(例えばTiO<sub>2</sub>(光電池110)とSiO<sub>2</sub>(光電池113)とで大きく違わなかったが、MgOとTiO<sub>2</sub>との2層の下引き層(光電池114)は効果が大きかった。上記実施例の結果から本発明に示す方法で作製した光電池が、開放電圧が高く、したがって変換効率が高く、太陽光の電気変換において優れた性能を与えることがわかる。また、室温熔融塩電解質②を用いた光電池は、溶媒を有する電解液①を用いた光電池よりも明らかに耐久性に優れていた。

#### 【0122】実施例2

##### チオフェン化合物A:



##### チオフェン化合物B:



【0125】

1. 透明導電性支持体、下引き層、二酸化チタン粒子含有塗布液、色素を吸着した二酸化チタン電極は実施例1と同様に作製した。

#### 【0123】2. 光電池の作製と性能評価

上述のようにして作製した色増感されたTiO<sub>2</sub>電極基板(2cm×1.5cm)上に、表2に示した正孔輸送材料を、表2に示した方法で導入した。さらにこの上に金を蒸着することで対極層を設け、光電池を作製した。用いた正孔輸送材料を下記に示す。そして、実施例1と同様にして光電変換性能を求めた結果を表2に示す。

【0124】

【化14】

【表2】



光電池	半導体もしくは絶縁体層			正孔輸送剤層		Voc(V)	$\eta(\%)$
	材料	層厚み	導入方法	材料	導入方法		
201(比較)	—	—	—	CuI	塗布法	0.18	0.4
202(比較)	—	—	—	チフェン化合物A	電解重合法	0.27	0.6
203(本発明)	TiO <sub>2</sub> (TTIP)	30nm	スプレー熱分解	CuI	塗布法	0.54	1.0
204(本発明)	同上	同上	同上	チフェン化合物A	電解重合法	0.38	1.1
205(本発明)	TiO <sub>2</sub>	100nm	バキューム蒸着	CuI	塗布法	0.63	1.5
206(本発明)	同上	同上	同上	チフェン化合物B	蒸着法	0.43	1.4
207(本発明)	SiO <sub>2</sub> (アトムNSi-500)	50nm	ディップ塗布	CuI	塗布法	0.51	1.1
208(本発明)	同上	同上	同上	チフェン化合物A	電解重合法	0.36	1.0
209(本発明)	MgO/TiO <sub>2</sub>	30nm/30nm	バキューム蒸着	CuI	塗布法	0.66	1.8

【0126】TTIP:チタンテトライソプロポキシド溶液  
アトムNSi-500:日本曹達(株)製二酸化珪素溶液  
109の下引き層は、MgOの蒸着後、真空状態を保ったままさらにTiO<sub>2</sub>を蒸着した。

【0127】表2の光電池201に比較し、本発明の下引き層を設けた203、205、207はいずれも開放電圧、変換効率が高い。同様に、光電池202に対し本発明の下引き層を設けた204、206、208はいずれも開放電圧、変換効率が高い。しかしその改善効果は、無機の正孔輸送材料(CuI)を用いた後者の方が、有機の正孔輸送材料を用いた前者より開放電圧の改善が顕著であった。下引き層の設置方法については種々検討したが、(例えば光電池203、205、207)いずれも改良効果が見られた。上記実施例の結果から本発明に示す方法で作製した光電池が、開放電圧が高く、したがって変換効率が高く、太陽光の電気変換において優れた性能を与えることがわかる。

#### 【0128】

【発明の効果】本発明によって、エネルギー変換効率に優れた色素増感光電変換素子および光電池が得られる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】実施例で作成した光電池の構成を示す断面図である。

【図2】光電池の基本的な構成例を示す断面図である。

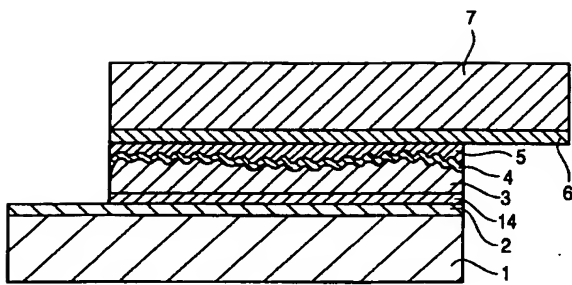
【図3】光電池の基本的な構成例を示す断面図である。

【図4】基板一体型のモジュール構成例を示す断面図である。

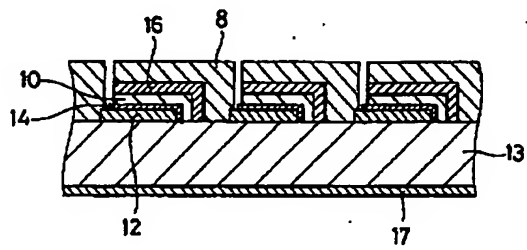
#### 【符号の説明】

- 1 導電性ガラス
- 2 導電剤層
- 3 TiO<sub>2</sub>層
- 4 色素層
- 5 電荷移動層
- 6 白金層
- 7 ガラス
- 8 金属層
- 9 金属リード
- 10 色素吸着TiO<sub>2</sub>層
- 11 電荷移動層
- 12 透明導電層
- 13 透明基板
- 14 下引き層
- 15 支持基板
- 16 固体の電荷移動層
- 17 反射防止層

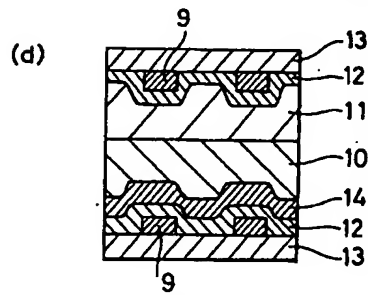
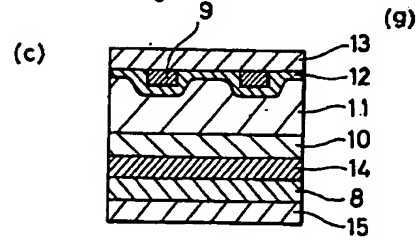
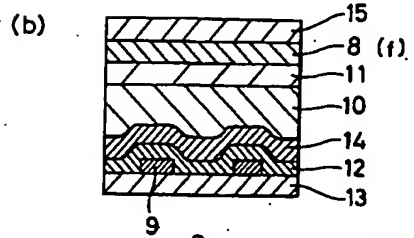
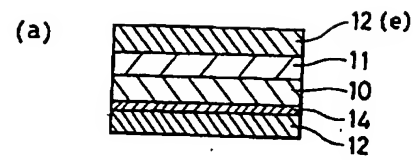
【図 1】



【図 4】



【図 2】



【図 3】

